

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-148718

⑫ Int.Cl.⁴

C 03 B 20/00
C 30 B 15/10

識別記号

厅内整理番号

7344-4G
8518-4G

⑬ 公開 平成1年(1989)6月12日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全13頁)

⑭ 発明の名称 石英ルツボ及びその製造方法

⑮ 特願 昭62-304624

⑯ 出願 昭62(1987)12月3日

⑰ 発明者 内川 啓	福井県武生市北府2丁目13番50号 信越半導体株式会社武生工場内
⑰ 発明者 岩崎 淳	福井県武生市北府2丁目13番50号 信越半導体株式会社武生工場内
⑰ 発明者 福岡 敏人	福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石英株式会社武生工場内
⑰ 出願人 信越半導体株式会社	東京都千代田区丸の内1丁目4番2号
⑰ 出願人 信越石英株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目22番2号
⑰ 代理人 弁理士 石川 泰男	外2名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

石英ルツボ及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末を加熱処理して形成した半透明の石英ルツボを回転式の型内に嵌合し、前記型を回転しながら前記石英ルツボ内に加熱源を挿入して石英ルツボ内に高温ガス雰囲気を作り、この高温ガス雰囲気中に結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末を少量ずつ通過させて二酸化ケイ素粉末の少なくとも一部を溶融せしめ、この溶融粉末を前記石英ルツボ内表面上に飛散せしめて付着させ、実質的に無気泡の透明石英ガラス層を前記石英ルツボ内表面上に一体融合的に所定の厚さに形成することを特徴とする石英ルツボの製造方法。

2. 前記石英ルツボの開口部を部分的に閉塞してその周辺部をリング状に開口し、前記高温ガス雰囲気の高温ガスを前記石英ルツボ内表面に沿って移動せしめることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の石英ルツボの製造方法。

3. 加熱源として炭素電極間のアーク放電を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の石英ルツボの製造方法。

4. 炭素電極の数が3本であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の石英ルツボの製造方法。

5. 前記二酸化ケイ素粉末の粒子の大きさが30~1,000 μm、供給速度が5~300 g/分であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載の石英ルツボの製造方法。

6. 回転式の型を回転しながら前記型内に結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末で構成された未溶融の石英ルツボ用予備成形体を形成し、当該予

備成形体内に加熱源を挿入して予備成形体内に高温ガス雰囲気を作り当該予備成形体を内部より高温加熱して溶融ガラス化すると同時に、この高温ガス雰囲気中に結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末を少量ずつ通過させて二酸化ケイ素粉末の少なくとも一部を溶融せしめ、この溶融粉末を前記予備成形体内表面上に飛散せしめて付着させ、実質的に無気泡の透明石英ガラス層を前記予備成形体内表面上に一体融合的に所定の厚さに形成することを特徴とする石英ルツボの製造方法。

7. 前記予備成形体の開口部を部分的に閉塞してその周辺部をリング状に開口し、前記高温ガス雰囲気の高温ガスを前記予備成形体内表面に沿って移動せしめることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の石英ルツボの製造方法。

8. 加熱源として炭素電極間のアーク放電を用いることを特徴とする特許請求の範囲第6項又は第7項記載の石英ルツボの製造方法。

9. 炭素電極の数が3本であることを特徴と

ルツボ。

12. 回転式の型を回転しながら前記型内に結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末で構成された未溶融の石英ルツボ用予備成形体を形成し、当該予備成形体内に加熱源を挿入して予備成形体内に高温ガス雰囲気を作り当該予備成形体を内部より高温加熱して溶融ガラス化すると同時に、この高温ガス雰囲気中に結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末を少量ずつ通過させて二酸化ケイ素粉末の少なくとも一部を溶融せしめ、この溶融粉末を前記予備成形体内表面上に飛散せしめて付着させ、実質的に無気泡の透明石英ガラス層を所定の厚さで前記予備成形体内表面上に一体融合的に有することを特徴とする石英ルツボ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、例えばシリコン単結晶等の単結晶引

する特許請求の範囲第8項記載の石英ルツボの製造方法。

10. 前記二酸化ケイ素粉末の粒子の大きさが30~1,000 μm、供給速度が5~300 g/分であることを特徴とする特許請求の範囲第6項乃至第9項のいずれか1項に記載の石英ルツボの製造方法。

11. 結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末を加熱処理して形成した半透明の石英ルツボを回転式の型内に嵌合し、前記型を回転しながら前記石英ルツボ内に加熱源を挿入して石英ルツボ内に高温ガス雰囲気を作り、この高温ガス雰囲気中に結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末を少量ずつ通過させて二酸化ケイ素粉末の少なくとも一部を溶融せしめ、この溶融粉末を前記石英ルツボ内表面上に飛散せしめて付着させ、実質的に無気泡の透明石英ガラス層を所定の厚さで前記石英ルツボ内表面上に一体融合的に有することを特徴とする石英

き上げ用の石英ルツボの製造方法及びこの方法により製造された石英ルツボに関する。

〔従来の技術〕

従来、シリコン半導体単結晶の製造は、容器中で多結晶シリコンを溶融し、高純度の単結晶シリコン（種結晶）先端を浸して、回転させながら引き上げ、種結晶と同じ方位を持つ単結晶を成長させる、いわゆるチョクラルスキー法が広く行われている。

この単結晶引き上げに使用される容器としては、通常、石英ルツボが使用されているが、これについては製法上の理由による外観上の違いから、透明石英ルツボと、生地内に微小な気泡を多量に含有している為不透明もしくは半透明な外観を有する石英ルツボがある（以下、半透明石英ルツボと呼ぶ）。

半透明石英ルツボは、粉体を原料として使用する事により透明石英ルツボよりも高強度な物が容易に製造でき、また大口径の物が比較的低コストで製造できること、更に含有する微小気泡により

透明石英ルツボよりも均一な熱分布が得られることがから、工業的に広く利用されている。

しかし、従来から製造されている半透明石英ルツボでは単結晶の製造時に、しばしば単結晶化が不安定になって欠陥が生じて、単結晶の収率が低下するという問題がある。

引き上げ時の単結晶化が不安定になる原因としては、引き上げ設備・条件の他にも種々の要因が考えられ、それら他の要因としては、高温時に於けるシリコン融液と石英ガラスの反応により、内表面が侵食されて表面が荒れたり、更に侵食が進んで内部の微小気泡が露出すること、即ち、シリコン融液の液面に当たる部分のルツボの表面が荒れることによって、原料の減少による液面の降下がスムースに行われず、液面が振動すること、および上記石英ガラスの表面荒れによって生じた微細な突起は、石英ガラスの結晶化反応の核となってクリストバライトの斑点を石英ルツボの表面に生じ、この結晶が引上工程の進行とともに、石英ルツボから離脱し、シリコン融液中に落下する

更に、米国特許4,416,680号および4,632,686号には石英ルツボ中の気泡を減少させる方法として、外側を減圧にして溶融する石英ルツボの製造方法が記載されている。

(発明が解決しようとする問題点)

ところが、これら先行文献には、ルツボ内面の表面状態に要求される無気泡性、平滑性、均一性等の特性の技術的課題を同時に解決する石英ルツボの製造方法及びそれらの特性を同時に具備する石英ルツボに関し、何ら開示がなされていない。

すなわち、特開昭59-213697号には、ルツボ内面の表面状態に要求される特性のうち、原料融液と接する部分の侵食防止について半透明石英ガラス層の内面を更に加熱して透明層を得る方法と透明管を溶融して透明なリング状の部分を挿み込むことが示されている。ところが、前者の方法は石英ガラス層の内部の未溶融部分を更に溶融して、場合によっては気泡として形成された残湯ガスを加熱膨張により破裂させて、内部の気泡を開放していく方法であるが、この方法では気泡

現象が起こり、結晶成長を阻害することがあげられる。さらに、石英ルツボ内表面近傍において、金属不純物が局所的に、例えば微小気泡表面に濃縮され、これが引上時に高温加熱によって石英ガラスのクリストバライトへの結晶化が促進され、石英ルツボ内表面に露出したクリストバライトの斑点となる。また同じような議論から石英ルツボの表面も、その当初において微細な突起や傷があるのは好ましくない。

石英ルツボの製造方法については従来幾つかの発明がなされている。例えば、特開昭59-213697号にはルツボを内面から長時間加熱、若しくは透明石英管を溶接して円筒部の一部を透明管と為し、少なくとも原料融液と接する部分を1mm以上の厚さの透明石英ガラス層とする石英ルツボの製造方法が記載されている。また、米国特許4,528,163号には、天然石英粒子で外側を形成し、内側を合成石英粒子でライニングし、このライニング層の表面に平滑な薄い非品質層を形成した石英ルツボの製造方法が記載されている。

は完全に除かれず、又、透明石英ガラス層に多量の気泡の痕跡が残る為、半導体引き上げにおいて特に減圧にさらされた場合に再び膨張を起こし、単結晶化が不安定になって欠陥を生じ収率が低下する。また、後者の透明管を溶融する方法は、作業が煩雑でその難點がルツボ内面を完全な滑らかな面にするのを阻害したり、又溶融の歪み除去のためのアニールが必要となり、ルツボの生産性が悪くなる。

また、米国特許4,528,163号においても、ルツボの内外層を同時に溶融し、内側部に合成石英を使用したことによるルツボ内面の特性の向上はみられるが、その内側部に多数の気泡、空隙が残存することが避けられず、単結晶引き上げ時に溶融物が気泡、空隙の孔に捕捉され、引き上げ操作が著しく妨げられる。

更に、米国特許4,416,680号および4,632,686号には石英ルツボ中の気泡を真空引きして減少させることが記載されているが、気泡が外側の比較的低温の石英層を通過する際に

し著しい抵抗があり、ルツボ内面までの気泡の除去は充分になし得ない。

この他単結晶引き上げにおいて、その引き上げが安定に行われることと共に、単結晶の中に混入する酸素の正確な制御が要求されるが、従来法によって作られる石英ルツボは引き上げ中に内表層の均質性が不十分なこと、また気泡が多いなどの理由で荒れるので、石英ルツボ表面からの内部のシリコン溶融体への溶解が不安定なため、かかる要求を満足することが困難である。

本発明は、単結晶引き上げにおいてその内表面が滑らかで凹凸が少なく均質なこと、さらに重要なことであるが実質的に無気泡であるため、溶融シリコン中へのその表面の溶解速度が安定し、表面の荒れその他の理由による石英ルツボ内面のクリストバライトの発生原因となることがなく、さらに石英ルツボ表面が平滑に保持されるので、単結晶引上げをきわめて安定して行われるような石英ルツボ及び当該石英ルツボをきわめて容易に製造することが可能な石英ルツボの製造方法を提供す

ることを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで本発明は結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末を加熱処理して形成した半透明の石英ルツボを回転式の型内に嵌合し、前記型を回転しながら前記石英ルツボ内に加熱源を挿入して石英ルツボ内に高温ガス雰囲気を作り、この高温ガス雰囲気中に結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末を少しづつ通過させて二酸化ケイ素粉末の少なくとも一部を溶融せしめ、この溶融粉末を前記石英ルツボ内表面上に飛散せしめて付着させ、実質的に無気泡の透明石英ガラス層を前記石英ルツボ内表面上に一體融合的に所定の厚さに形成するようにした。

また、回転式の型を回転しながら前記型内に結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末で構成された未溶融の石英ルツボ用予備成形体を形成し、当該予備成形体内に加熱源を挿入して予備成形体内に高

温ガス雰囲気を作り当該予備成形体を内部より高温加熱して溶融ガラス化すると同時に、この高温ガス雰囲気中に結晶性および非結晶性の二酸化ケイ素粉末のうち少なくとも1種の二酸化ケイ素粉末を少しづつ通過させて二酸化ケイ素粉末の少なくとも一部を溶融せしめ、この溶融粉末を前記予備成形体内表面上に飛散せしめて付着させ、実質的に無気泡の透明石英ガラス層を前記予備成形体内表面上に一體融合的に所定の厚さに形成するようにした。

〔作用〕

回転式の型内に基体として透明又は少なくとも外側の一部が半透明層を有する石英ルツボの成形体を嵌合し、或いは該回転体の遠心力と重力を利用して結晶性及び非結晶性の二酸化ケイ素粉末の少なくとも一種から構成される未溶融の石英ルツボ用予備成形体を形成し、この内部に例えば炭素電極間のアーカ放電により高温ガス雰囲気を創出し、あらかじめ嵌合された石英ルツボの表面または未溶融の石英ルツボ予備成形体の内部まで溶融

するよう充分に加熱し、同時に高温ガスの流動によって系外に飛散せぬよう、また加熱雰囲気内を落下しルツボ表面に到達するよう適当な粒径サイズの結晶性及び非結晶性二酸化ケイ素粉末の少なくとも一種からなる二酸化ケイ素粉末を少しづつ連続的に上部から供給し、高温ガス雰囲気の特に高温部を必ず通過させて、少なくとも該粉末粒子の一部を溶融し、この溶融粉末を基体の溶融表面上に飛着させ、該飛着溶融粉末を基体表面に溶着し、その上に飛着溶融粉末層が更に積層される以前に、上記高温ガス雰囲気による伝導熱及び高温熱源の輻射エネルギーによって溶融が進み、基体表面と一體的に融合し、且つほぼ完全に無気泡の薄層を形成する。回転する型と共に基体表面は回転し、飛着溶融粒子により融着付加される層は、少なくとも基体の側面の厚さ方向の一一定幅上で積層され、基体表面のかかる付加融着層を一定の厚さに成長させる。飛着溶融粒子により融着付加される層は充分に溶融され、かつ薄層であるが故に溶融層が冷却固化の際に如何なる微少な気泡も残存するこ

とを許されない。このように実質的に無気泡の透明石英ガラス層が基体と一体融合に成長されるので、かかる溶融層は基体との接着は極めて良好である。この溶融付加層は以上の説明から理解出来るように均質であり、また気泡がないので溶融ガラス層中の不純物が部分的に異常に析出することがなく、これを実際の単結晶引き上げ工程で内部にシリコン溶融体を保持した場合表面がシリコン溶融体に浸食されるときに、その浸食面は従来法の半透明石英ルツボに対してより平滑であり、これによってシリコン溶融体表面の振動が著しく軽減され、単結晶化率の向上即ち生産性の向上に役立つ。また融着された透明石英ガラス層が均質であることからシリコン融体への石英ガラス表面の溶解速度を安定化せしめ、引き上げ単結晶中の酸素濃度を制御するときにシリコン溶融体中の酸素の濃度制御を容易にする。更に大きな利点は、引き上げ工程中の石英ルツボのシリコン溶融体接触面上のクリストバライトの形成とその相転移に伴なう同クリストバライトの剥離による単結晶の乱

れ発生が著しく低減される。かかるクリストバライトの形成は、石英ルツボ表面の凹凸及び表面近傍の不純物、不完全溶融のため結晶の規則性を僅かに残した部分が、クリストバライト形成の核となり、ルツボ表面とシリコン溶融体との界面の高濃度の二酸化ケイ素雰囲気がルツボ表面方向にクリストバライト結晶を選択的に成長する原因となることが考えられる。クリストバライトはシリコン溶融体と接触する高温(約1450°C)においてβ型で形成され、シリコン溶融面が下がって引き上げ室内のガス雰囲気に暴露されて冷却するとα型となり剥離の原因となる。

[実施例]

以下、本発明の実施例について説明する。第1図において、支持回転軸2を有する回転式の型1のキャビティ内には予め加熱形成された半透明の石英ルツボの成形体3が嵌合されている。この型1の回転中に加熱源5が成形体3内に挿入される。また成形体3の開口部にリング状の開口7を残すように閉塞板71が設けられ、こうして成

形体3内が半密閉状態とされる。同時に、加熱源5により高温ガス雰囲気8が形成され、この高温ガス雰囲気8中を一定量の結晶性または非結晶性の高純度の二酸化ケイ素粉末6が通過される。前記二酸化ケイ素粉末6は結晶性のものと非結晶性のものとが混じったものでもよく、少なくともその一部が溶融された状態で内表面に付着され、こうして透明石英ガラス層4が一体融合的に設層される。

前記二酸化ケイ素粉末6は、通常、攪拌プロペラ91を有する供給タンク9から定量フィーダー92で供給量を制御されながら、ノズル93により高温ガス雰囲気8中に少しづつ放出される。

前記型1は水冷機構を有していてもよく、また、型1のキャビティの形状、大きさは、作製しようとする石英ルツボの形状・大きさに適合させる。型1の材質は耐熱性、機械的強度および加工性があればよく、金属あるいはカーボン等の材質でよい。

図示例では、型1のキャビティ内に予め二酸

化ケイ素粉末を加熱成形して形成した半透明の石英ルツボの成形体3を嵌合しその内面に二酸化ケイ素粉末を付着させるようにしているが、加熱処理済の成形体3を使用する代わりに、型1を回転させながら、そのキャビティ内に結晶性または非結晶性の二酸化ケイ素粉末(結晶性のものと非結晶性のものとが混じっていてもよい)を供給して遠心力により型1のキャビティ内壁面に石英ルツボ用の予備成形体を形成し透明層用の二酸化ケイ素粉末6を供給しつつ予備成形体と同時に加熱してルツボを形成するようにしてもよい。このように予備成形体と二酸化ケイ素粉末を同時に加熱すれば、不透明石英ガラス層の形成と透明石英ガラス層の設層を同一の型で行うことができ有利である。

なお、予備成形体を形成する場合、型1の回転速度が大きすぎると、供給された二酸化ケイ素粉末がキャビティの側壁方向に移動し、底部への粉末の堆積が小さくなりすぎる場合があるので回転速度の調節が必要である。更に、予備成形体の粉

末の堆積厚が型1の内面の場所によっては不均一となる場合があるので、成形板を用いて堆積厚を均一とし、余剰分を型1の上部より排除することにより、肉厚の安定した石英ルツボを作製することができる。

また、型1の回転速度は、少なくとも一部が溶融した二酸化ケイ素粉末6の粒子が成形体3の内表面から落下しない範囲で、加熱源5からの加熱エネルギーの供給量との関係で定めればよく、通常50～300r.p.m.程度である。

本発明の石英ルツボの製造方法は、通常の空気雰囲気中でも充分その効果を奏することができるが、異物の混入を防ぐため、例えばクラス1,000程度の清浄度の雰囲気であることが好ましい。

前記加熱源5としては、アーク放電、高周波プラズマ放電等を使用することができるが、2本の炭素電極51,52で構成されるアーク放電が好ましい。この場合、外部電源10から直流あるいは交流の高電圧電流を炭素電極51,52に供給

た位置で直ちに固化し易いが、上述のように、加熱エネルギーの供給量と型1の回転速度を調節することにより、石英ルツボ表面を溶融状態で保持しつつ、次の二酸化ケイ素粉末6の粒子を付着することができる。

また、成形体の内表面に融着した透明石英ガラス層は、型1の回転数が遅すぎた場合、成形体表面が局部的に高温になり、成形体内部の溶融が進むと同時に表面層が過度に流動性を増し、落下したり、成形体が変形することもあり得るので、加熱源5の熱量と型1の回転は上述のように適当に制御されなければならないのは当然である。

また、透明石英ガラス層は一度で所定厚に設層してもよいが、炭素電極51,52を、成形体3の内表面の下方から上方へ、あるいは上方から下方へ一方向で繰り返し移動させ、あるいは上方および下方間を往復移動させて所定の厚さの透明石英ガラス層4を設層してもよい。

なお、前述のように、加熱処理済の成形体3の代りに二酸化ケイ素粉末からなる予備成形体を使

してアーク放電を発生させる。そして、このようなアーク放電あるいは高周波プラズマ放電により供給される加熱エネルギーは充分に大きいことが要求される。

炭素電極によるアーク放電を用いる場合、例えば成形体3の底部中央部に加熱を集中して先ずその表面を溶融する。次いでアーク放電によって生じた高温ガス雰囲気8中に、二酸化ケイ素粉末6を通過させる。二酸化ケイ素粉末6の粒子が所定の肉厚で成形体3に付着するようにその供給量を調節した後、徐々に炭素電極51,52の先端放電部分を成形体3の内表面に沿って垂直方向に移動させる。

なお、二酸化ケイ素粉末6の供給量および炭素電極51,52の移動速度を調節して、成形体3の特定の場所で透明石英ガラス層4の設層厚みを制御することも可能である。

前記加熱源5をルツボの内壁のある位置に接近させた場合に溶融状態で成形体3の内表面に付着した二酸化ケイ素粉末6の粉体は加熱源から離れ

用する場合は、アーク放電により予備成形体をほぼ完全に溶融しつつ上記の操作を行うこととなる。

また、アーク放電は、炭素電極51,52の先端放電部分から四方にふくらむように形成されるため、アーク放電による高温ガス雰囲気8中を通過した二酸化ケイ素粉末6の粒子は、成形体3の内表面の広範囲に向って飛散する。

さらに、本発明では閉塞板71を設けてあることにより、石英ルツボ基体3内が半密閉状態となり、発生した高温ガスは搅乱しつつルツボの内表面に沿って上昇し、リング状の開口75を通って石英ルツボ外へ排出される（第1図の矢印）。このため、高温ガス雰囲気8中を通過した二酸化ケイ素粉末6の粒子はこの上昇搅乱気流によりルツボの側面方向に均一に分散し、上記のアーク放電の飛散効果と相まって、成形体3の内表面にきわめて均一に付着する。更に、成形体内を半密閉状態にしてアーク放電させれば瞬間的な膨張がおこり、内部温度の高温化が容易であり、また石英ルツボ表面の全体にわたっての温度均一化が進み、

溶融状態又は半溶融状態の二酸化ケイ素粒子が成形体内表面に密着し、これが透明層内の実質的無気泡化に大きな影響を与えるとともに成形体と二酸化ケイ素粒子との一体融合化とその均質化が増長され、さらにエネルギーの節約が可能となり、低コスト化に役立つ。

なお、前記閉塞板71が成形体3の上部開口部を閉塞する割合は、加熱源5の条件、成形体3の大きさ等から決定すればよいが、通常は上部開口部の20～95%を閉塞することが好ましい。

また、上記のリング状の開口75は成形体3の上部開口部よりも寸法が大きい前記閉塞板71を成形体3の上部開口部の上方に間隙をおいて設置することにより形成されてもよい。

また、本発明では、第2図に示されるように、炭素電極を支持回転軸2の軸方向に対し成形体3の側面方向にその先端を傾けてもよい。

このように傾けることにより、成形体3の内表面の溶融領域を所定の幅に正確に制御することが可能となる。この場合、二酸化ケイ素粉末6を放

定められるが、通常5～300g／分程度が好ましい。

なお、二酸化ケイ素粉末6の大きさ、および、供給量が上述の好ましい範囲であっても、前述のように、更に加熱源としてのアーク放電または高周波プラズマ放電の加熱エネルギーも充分に大きいことが必要である。

前記二酸化ケイ素粉末6は、結晶性でも非結晶性でもいざれであってもよいが、設層される透明石英ガラス層中の不純物の存在を少なくするために、高純度の材料であることを要する。このように、高純度の透明内側層を形成すれば、石英ガラス加熱処理成形体あるいは予備成形体の材料である二酸化ケイ素粉末については、それが高純度であることを要求しなくてもよいことになり、石英ルツボの製造コストの低減が可能となる。

本発明では、上記の操作により二酸化ケイ素粉末の粒子を少しづつ溶融させながら付着させて透明石英ガラス層を設層するため、個々の二酸化ケイ素粉末の粒子間に気泡が組み込まれることがほ

出するノズル93も同時に同方向に傾けることにより、高温ガス雰囲気8を通過した二酸化ケイ素粉末6の粒子の放出される主方向を、上記溶融領域に適確に合わせることができ、二酸化ケイ素粉末6の粒子と成形体3の内表面との融合がより完全となり、透明石英ガラス層がより均一なものとなる。

本発明では、二酸化ケイ素粉末6の大きさは通常30～1,000μm程度が好ましい。大きさが30μm未満である場合、高温ガス雰囲気8の上昇攪乱気流等によって、充分に加熱することなく飛散するという不都合が生じる。逆に、大きさが1,000μmより大きいと、加熱エネルギーがその中心部に充分伝達される前に成形体3の内表面に付着し、更に加熱を受けても溶融せず、透明石英ガラス層が不均一になるという不都合が生じる。

また、二酸化ケイ素粉末6の供給量は、前述のように、加熱源5の放出する加熱エネルギー、加熱源5の移動速度および型1の回転速度等により

とんどなく、また、不純物がきわめて少なくなる。さらに、水酸基も少なくすることができ耐熱性が増す。

透明石英ガラス層の二酸化ケイ素が天然石英水晶粉から作られる場合には、本来水酸基が少ないので、本発明による内面の透明石英ガラス層の水酸基はこれを超えることはないが、かかる二酸化ケイ素は高温ガス雰囲気を通過し、同粉末は微粒子の状態で超高温にさらされるので、脱離による水酸基の減少或いはその他不純物の揮散除去が行われる。

さらに、透明石英ガラス層の設層厚みを、二酸化ケイ素粉末の供給量、型の回転速度を調節することにより、容易かつ正確に制御でき、十分に厚い透明層をも形成できる。

さらに本発明では、第1図および第2図に示すような炭素電極2本の組み合せのほかに、炭素電極を3本以上組み合わせることも可能である。又、これらの電極を適当に動かすことも可能である。

なお、加熱源として、この他に酸水素炎が考え

られるが、この場合には高周波放電あるいはアーク放電と比較して熱源温度が低いので、後述の二酸化ケイ素粉末6の粒子サイズ及び供給速度を低く抑え、また、加熱源5の移動速度も低く抑えることが必要となる。この結果、水酸基が透明石英ガラス層中に500 p.p.m.程度存在することとなり耐熱性が悪くなり好ましくない。

また、本発明では、第3図に示されるように、型1の天地を逆にし、開口部を下方に向か下方方向から加熱源5およびノズル93を成形体3内に挿入して、前述と同様の操作を行い透明石英ガラス層4を設層してもよい。この場合、成形体3を型1のキャビティ内に嵌合し、型1に対して取りはずし自在の支持部材11で成形体3を支持し、この支持部材11を介して駆動ローラ12により型1を回転させるものであってもよい。

本発明は上述のように、高温ガス雰囲気中を通過した二酸化ケイ素粉末の粒子を成形体の内表面に少量ずつ付着せるものであり、粒子間に気泡を組み込むことがなく、きわめて均一な透明石英

ガラス層を設層することができる。

この透明石英ガラス層は、均一であるという特性とともに、実質的に無気泡であるということにより、単結晶の引き上げ時に、従来法による石英ルツボにみられる気泡の膨張による破裂がほとんどない。したがって、石英ルツボの表面層からの石英の溶出量すなわち、酸素のシリコン溶融体中の供給量を正確に制御できる。一般に、ルツボの表面は、溶融体であるシリコンと接触してシリコンと化学作用によりその一部が溶融し、シリコン中にケイ素及び酸素が溶質として供給される。このとき、本発明方法によるルツボの表面は高純度であり、しかも無気泡なのでケイ素の溶融量は安定し、単結晶引き上げ工程において溶融体に混入する酸素濃度制御が容易となり、集積回路素子用基板としてのシリコン基板中の酸素濃度を高めて、機械的強度を高めたり、或いはイントリンシックゲッター効果を目的とする制御の精度を高めることが出来る。また、ルツボの内側層に気泡を含むと、気泡は通常その大きさ及び分布の点で均

一性を欠き、気泡の密集するところはルツボ内表面が溶出し易くルツボ表面の凹凸によるシリコン溶融体表面の振動が引き上げ単結晶の乱れに大きく影響するが、本発明によればかかる影響はない。

更に、ルツボ内面に気泡が存在すると、その気泡表面に石英ガラス中の金属不純物が濃縮されたとき又は気泡が石英ルツボ表面の融解で溶液中に好ましくない凹凸部が露出したときに高温でクリストバライトの結晶核となるおそれがあるが、本発明によればかかるおそれもない。このクリストバライトの形成は表面の金属汚れがその一因と考えられているが、このクリストバライトは必ず β 型で形成され、次いでルツボが冷却されたときに α 型に転換して表面から剥離してシリコン単結晶化を乱すが、本発明によればかかる高純度の透明石英ガラス層の形成故にクリストバライトの発生が有効に防止できるのは容易に理解出来る。

この透明石英ガラス層4における実質的に無気泡であるという基準は、従来の石英ルツボの製造方法による通常の半導体用透明石英ガラスに比べ

てその含有する気泡が極めて少ないとある。通常の半導体用石英ガラスは、肉眼で観察しうる程度の大きさの100 μm～1 mm程度の気泡、及び光を当てて気泡による散乱によって観察が可能な程度の微小な気泡を大量に含んでいる。本発明における無気泡の具体的な例としては、6個の未使用の石英ルツボを倍率30倍の顕微鏡の視野約8 mmの範囲で、各ルツボにつき内壁部4ヶ所、底部1ヶ所の計5ヶ所で総計30ヶ所観察したところ、直徑20 μm以上の各泡が2～3ヶ所でわずかに見られる程度である。その1例として、前記30ヶ所の測定点で直徑20 μm以上の気泡が2個見られたのは1ヶ所、1個見られたのは2ヶ所であり、気泡の存在密度は0.13個/8 mm²(1 cm²に換算すると約1.6個/cm²)であり、極めて均質性の高い層が可能となる。

したがって、従来の石英ルツボでは、特に減圧下でのシリコン単結晶引き上げにおいて気泡の膨張破裂によりルツボ内表面に凹凸が生じ、この凹凸によるシリコン溶融体表面の振動が引き上げ單

結晶の乱れに大きく影響するが、本発明によればかかる影響はない。

通常、このような透明石英ガラス層の厚さは少なくとも0.3mm以上、実際には0.8~1mm以上であることが好ましい。

(実験例)

次に本発明の実験例について説明する。

実験例1

本発明の方法により、直径14インチの石英ルツボ（本発明試料）を作製した。

また、従来の方法により、直径14インチの石英ルツボ（比較試料）を作製した。

上記の試料について、本発明に係る透明石英ガラス層の効果を調べるために、単結晶引き上げによるルツボ内表面の表面粗さの変化を測定した。すなわち、本発明試料および比較試料を使用して40時間の単結晶成長を行った後のルツボの内表面の粗さを測定した。

測定は触針式表面粗さ計（小坂研究所社製）で行った。第4図には、単結晶成長を行った後の本

発明試料の表面粗さ、第5図には、単結晶成長を行った後の比較試料の表面粗さの測定結果を示す。

各図から明らかのように、本発明の石英ルツボは使用後においても最大粗さ33.7μmとかなり平滑な内表面を維持しているが、従来のルツボではその粗さが本発明試料の約2.5倍になり、これによって本発明のルツボにおいてはシリコンの溶融面の乱れが生じにくくなることが判る。

また、結晶成長終了後のルツボ内表面の点失透の状態を第6A図および第6B図に示す。

第6A図は本発明試料の内表面、第6B図は比較試料の内表面を示すものである。これによれば、本発明のルツボの内表面には、クリストバライトの発生が従来のものに比較して著しく少なくなることが判る。

すなわち、本発明の石英ルツボの内面は極めて均質であり、結晶化反応の核となる突起等が少ないので、クリストバライトによる点失透の発生が少ない。

実験例2

実験例1と同様に製造した本発明試料および比較試料を使用した場合のシリコン単結晶製造の成績を示す。

製造条件は、アルゴン雰囲気下で減圧（10mmHg）で、引上げ速度が約0.5mm/分、ルツボ回転が10r.p.m.（種結晶と逆回転）で直径100mm、長さ90cmの単結晶を製造した（1バッチの操業時間は約40時間）。

製造した単結晶インゴットについてその単結晶育成成功率を求めた。その結果を表1に示す。

ここで、単結晶育成成功率は単結晶インゴットの全引き上げ数（表中で「繰り返し回数」と表示）の中で、単結晶育成不成功（引き上がったインゴットに一部単結晶していない部分を含むもの）のインゴットを除いたインゴットの数のパーセント表示で示した。

表1 単結晶育成成功率

石英ガラスルツボ	単結晶育成成功率（%）	繰り返し回数
本発明試料	75	8
比較試料	40	10

表1より、本発明による石英ルツボは、常に安定した単結晶製造をもたらすことが明らかである。これに対し、比較試料で単結晶育成成功率が低いのは、石英ルツボの表面の凹凸および生成したクリストバライトの剥離が原因と考えられる。

次に、上記のシリコン単結晶の引き上げに用いた、本発明により製造した石英ルツボおよび従来の方法により製造した石英ルツボの透明石英ガラス層中の直径20μm以上の気泡数を表2に示し、また、直胴部と底部の縦断面の状態を第7図および第8図に示す。

表2 単結晶引き上げ後の石英ルツボの物性

石英ルツボ	透明石英ガラス層中の20μmφ以上の気泡数(個/cm ²)
本発明試料	5以下
比較試料	500以上

*上記の気泡数は6個の石英ルツボを倍率30倍の顕微鏡の視野約8mm²の範囲で、1個のルツボにつき内壁部4ヶ所、底部1ヶ所の計5ヶ所で総計30ヶ所にて測定した。

ここで注意を要するのは、石英ルツボは約1450°Cの高温で長時間、しかも減圧状態で加熱されているため、たとえその使用前に無気泡とみなされても、この個々の気泡が石英ガラスの軟化のために膨張し、観察が容易になることである。すなわち、石英ルツボ製造時に石英ガラス層に密閉されている気泡は、大気圧下の雰囲気ガス(石英ルツボ製造が空気中で行われる場合には空気)で充填されており、高温度減圧下では当然ながら膨張する。しかしながら、

表面の凹凸の発生、あるいはクリストバライトの発生がほとんどなく、安定した単結晶の引き上げが可能となる。

また、本発明は、その作業性がきわめて良好であり、従来法に比べ特性の優れた石英ルツボを容易に製造できるとともに、透明石英ガラス層の設層厚み等の制御も正確になし得るものである。

さらに、本発明においては、透明層中に不純物、空気の混入がないので上記の種々の効果を得るために材料に要求される純度は、透明石英ガラス層設層用の二酸化ケイ素粉末のみ高純度とすればよく、石英ルツボの製造コストの低減が可能となる。

またさらに、単結晶引き上げ時のシリコン融液中への石英溶解量が一定となりその制御が容易で高純度のシリコン単結晶の引き上げが可能となる。

また、本発明の石英ルツボは、単結晶の引き上げ時にルツボの内表面の凹凸の発生、あるい

表2および第7A図、第7B図に示されるように本発明による石英ルツボは、使用後においてもその内表面に明瞭な無気泡の透明石英ガラス層を有している。一方、従来法による石英ルツボは、シリコン単結晶の引き上げ前には内表面にある程度無気泡の薄い透明石英ガラス層を有しているが、シリコン単結晶の引き上げ時に気泡が膨張し、これらが相互に融合して粗大化し、このため、シリコン単結晶の引き上げ後の石英ルツボ内表面に明瞭な気泡の密集状態がみられる(表2および第8A図、第8B図)。

[発明の効果]

本発明は、高温ガス雰囲気中を通過した二酸化ケイ素粉末の粒子をルツボ内表面に付着させ、かつ高温ガス雰囲気により石英ルツボと当該粒子を完全に溶融密着させるようにしたので、実質的に無気泡の水酸基の少ないほぼ純粋成分の透明石英ガラス層をルツボ内表面に一体融合的に厚さ調節可能に設層することができる。

このため、単結晶の引き上げ時にルツボの内

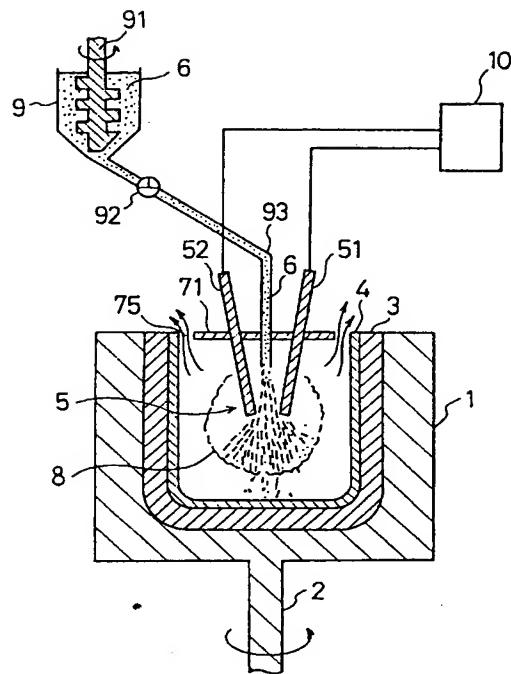
はクリストバライトの発生がほとんどなく、安定した引き上げが可能となるものである。

4. 図面の簡単な説明

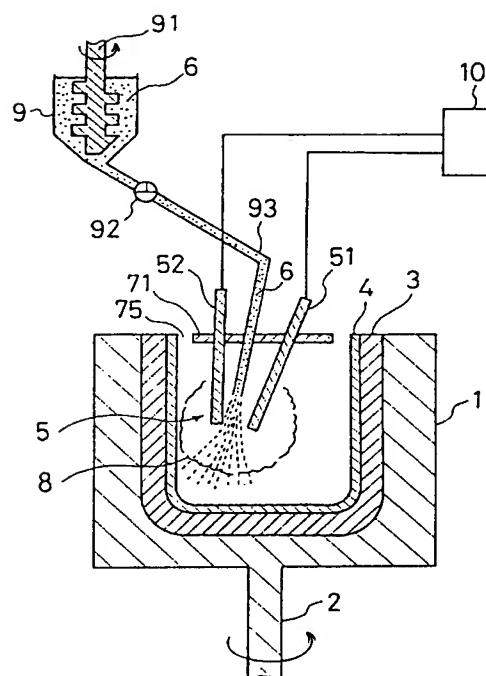
第1図は、本発明の一実施例を説明するための製造装置の縦断面図、第2図は、本発明の一実施例における炭素電極を説明するための製造装置の横断面図、第3図は、本発明の他の実施例を説明するための製造装置の縦断面図、第4図は、本発明による石英ルツボの単結晶成長後の内表面の粗さを示すグラフ、第5図は、従来法による石英ルツボの単結晶成長後の内表面の粗さを示すグラフ、第6A図および第6B図は単結晶成長後のルツボ内表面の点失透の状態を示す図面であり、第6A図は本発明のルツボの内表面を、第6B図は従来のルツボの内表面をそれぞれ示し、第7A図および第7B図は本発明のルツボの壁の縦断面の状態を示す図面、第8A図および第8B図は従来のルツボの壁の縦断面の状態を示す図面である。

1…型、2…支持回転軸、3…成形体、4…透明石英ガラス層、5…加熱源、51、52、53…炭素電極、6…二酸化ケイ素粉末、71…閉塞板、75…開口、8…高温ガス雰囲気、9…供給タンク、91…搅拌プロペラ、92…定量フィーダー、93…ノズル、10…外部電源、11…支持部材、12…駆動ローラ。

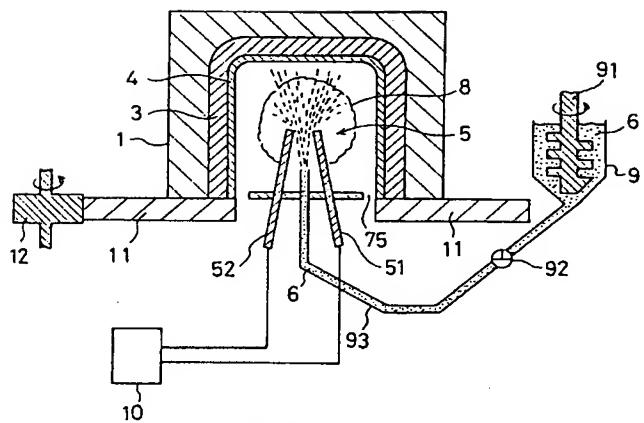
出願人代理人 石川泰男



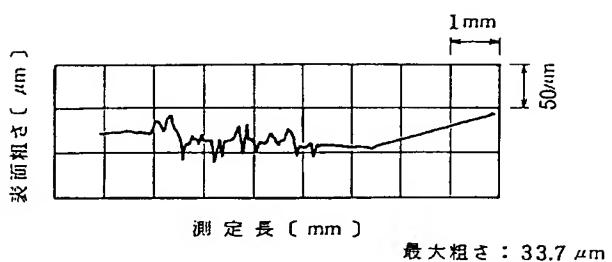
第1図



第2図

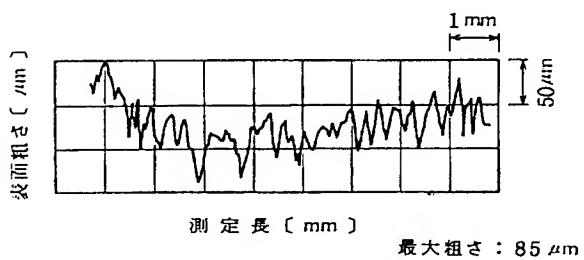


第3図



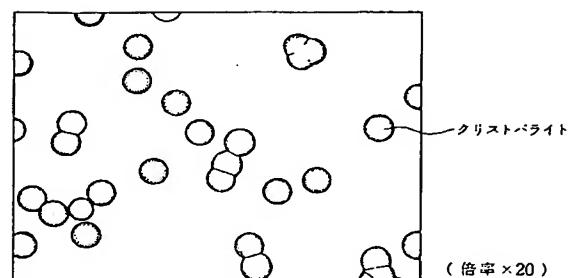
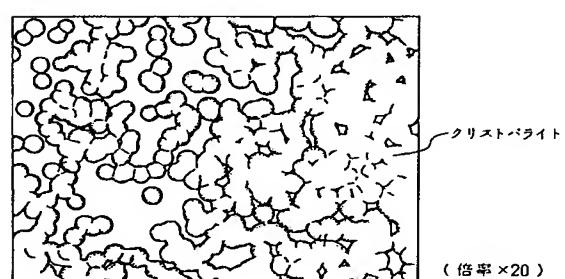
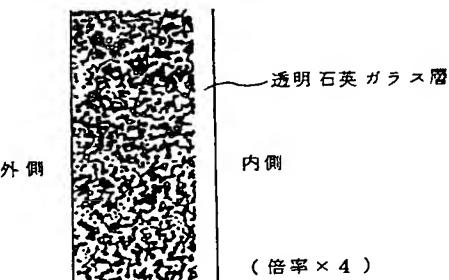
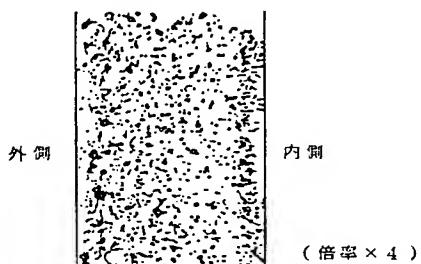
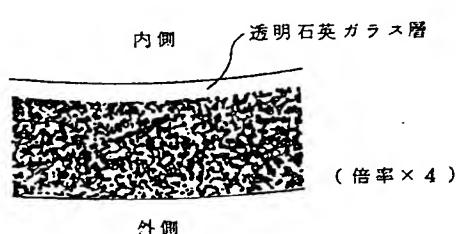
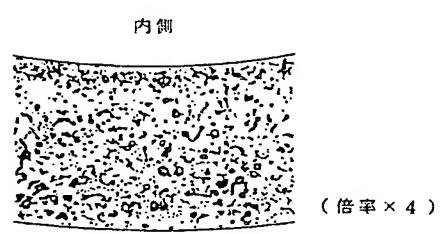
第 4 図

本発明による石英ルツボの単結晶成長後の内表面粗さ



第 5 図

従来法による石英ルツボの単結晶成長後の内表面粗さ

第 6A 図
本発明による石英ルツボの単結晶成長後の内表面第 6B 図
従来法による石英ルツボの単結晶成長後の内表面第 7A 図
本発明による石英ルツボの縦断面(直胴部)第 8A 図
従来法による石英ルツボの縦断面(直胴部)第 7B 図
本発明による石英ルツボの縦断面(底部)第 8B 図
従来法による石英ルツボの縦断面(底部)

第1頁の続き

②発明者	松村	光男	福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石英株式会社武生工場内
②発明者	松井	宏	福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石英株式会社武生工場内
②発明者	佐藤	恭彦	福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地 株式会社福島信越石英内
②発明者	青山	雅明	福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地 株式会社福島信越石英内
②発明者	篠宮	英一	福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地 株式会社福島信越石英内
②発明者	藤ノ木	朗	福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地 信越石英株式会社石英技術研究所内